



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 670 342 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 95102242.5

61 Int. Cl.<sup>8</sup>: C08G 77/46, A61K 7/06

22 Anmeldetag: 18.02.95

30 Priorität: 04.03.94 DE 4407189

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
06.09.95 Patentblatt 95/36

64 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE DE DK ES FR GB IT NL

71 Anmelder: Th. Goldschmidt AG  
Goldschmidtstrasse 100  
D-45127 Essen (DE)

72 Erfinder: Burkhart, Georg, Dr.  
Barkhovenallee 31  
D-45239 Essen (DE)  
Erfinder: Langenhagen, Rolf-Dieter  
Kampstrasse 5  
D-45529 Hattingen (DE)  
Erfinder: Weier, Andreas, Dr.  
Am Wasserturm 36  
D-45289 Essen (DE)  
Erfinder: Zellmer, Volker, Dr.  
Trappenstrasse 68a  
D-46240 Bottrop (DE)

64 Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Blockmischpolymerisate und ihre Verwendung als Zusatzmittel für Haarkosmetika.

07 Die Erfindung betrifft Polysiloxane mit 1) mindestens zwei Polyetherresten A und B, wobei der Polyoxyalkylenrest A mit einem mittlerem Molgewicht von 600 bis 5500 aus 20 bis 100 Gew.-% Oxyethyleinheiten und 80 bis 0 Gew.-% Oxypropyleinheiten besteht, und der Polyoxyalkylenrest B mit einem mittlerem Molgewicht von 700 bis 5000 aus 0 bis < 20 Gew.-% Oxyethyleinheiten und 100 bis 80 Gew.-% Oxypropyleinheiten besteht, und 2) an Si gebundenen Kohlenwasserstoffresten mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen. Die Erfindung betrifft ferner die Herstellung dieser Polysiloxane und deren Verwendung als Zusatzmittel für Haarkosmetika, insbesondere für Haarshampoos zur Verbesserung des Griffes und der Kämmbarkeit der Haare.

EP 0 670 342 A1

Die Erfindung betrifft Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Blockmischpolymerisate und ihre Verwendung als Zusatzmittel für Haarkosmetika, insbesondere für Haarshampoos.

Polyoxyalkylen-Polysiloxan-Blockmischpolymerisate (im folgenden als Polyethersiloxane bezeichnet) haben einen weiten Anwendungsbereich gefunden. Man kann sie als Tenside, Emulgiermittel, Dispergiermittel, Lackverlaufsmittel, Schmiermittel, als Hilfsmittel bei der tertiären Erdölförderung, als Schaumstabilisatoren bei der Polyurethanverschäumung, als Textilhilfsmittel zum Avivieren von Fasern, Garnen oder flächigen Textilprodukten und zur Hydrophilierung von sanitären Erzeugnissen aus Zellulosefasern und für viele andere Zwecke einsetzen.

Die Polyethersiloxane sind deshalb so vielseitig brauchbar, da man ihre Eigenschaften, insbesondere ihre Hydrophil/Hydrophob-Balance, durch geeignete Wahl des Siloxanblockes oder der Siloxanblöcke einerseits und durch geeigneten Aufbau des Polyetherblockes oder der Polyetherblöcke beeinflussen und auf den gewünschten Wert bringen kann.

So kann der Siloxanblock linear oder verzweigt sein, wobei die absolute Anzahl der difunktionellen und trifunktionellen Siloxy-Einheiten und ihr Zahlenverhältnis zueinander in weiten Grenzen schwanken kann. Es ist ferner möglich, außer den Polyetherblöcken andere modifizierende Gruppen an ein Si-Atom zu binden. Beispiele solcher Reste sind langkettige Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen, mit Halogenatomen, Cyanogruppen oder polaren Resten substituierte Kohlenwasserstoffreste, Hydroxylgruppen, etc.

Ebenso können die Polyetherblöcke unterschiedlichen Aufbau haben. Jeder Polyoxyalkylenblock kann aus verschiedenen Oxyalkyleneinheiten, vornehmlich aus Oxyethylen-, Oxypropylen- und Oxybutylen-Einheiten zusammengesetzt sein. Dabei kann das Gewichtsverhältnis dieser Einheiten zueinander sowie das Molgewicht des Polyoxyalkylenblockes variiert werden. Von Bedeutung ist auch die Endgruppe des Polyoxyalkylenblockes, die reaktiv (z. B. OH-Gruppe) oder inert (z. B. Alkoxy-Gruppe) sein kann.

Der Polyoxyalkylenblock kann mit dem Polysiloxanblock durch eine hydrolytisch stabile C-Si-Bindung oder die hydrolytisch weniger stabile C-O-Si-Bindung verknüpft sein.

Es ist auch möglich und bei vielen Anwendungszwecken erwünscht, unterschiedliche Polyetherblöcke an den Polysiloxanblock zu binden. Dabei unterscheiden sich die unterschiedlichen Polyetherblöcke in bezug auf ihr Molgewicht und/oder ihre Hydrophilie und/oder ihre inerten oder reaktiven Endgruppen.

Polysiloxane mit unterschiedlichen Polyetherblöcken sind unter anderem in folgenden Patentschriften und veröffentlichten Patentanmeldungen beschrieben:

DE-PS 15 70 647: Chlorpolysiloxanysulfate werden mit Gemischen von Alkylenoxid-Addukten umgesetzt, welche aus 50 bis 95 OH-Äquivalentprozent Polyalkylen glykolmonoethern, die aus Ethylenoxid- und Propylenoxid-einheiten bestehen und einen Gehalt von 40 bis 70 Gewichtsprozent Oxypropyleneinheiten und ein Molgewicht von 1000 bis 3000 aufweisen, deren Hydroxylgruppen vorzugsweise sekundär sind, und 5 bis 50 OH-Äquivalentprozent Alkylenoxid-Addukten mehrwertiger Hydroxylverbindungen eines Molgewichtes von 130 bis 3500, deren Polyalkylen glykolkomponente aus Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-einheiten bestehen und die ein OH-Äquivalentgewicht bis zu 1750 haben und deren Hydroxylgruppen vorzugsweise sekundär sind, bestehen und wobei die Mengenverhältnisse so gewählt sind, daß auf ein Säureäquivalent des Chlorpolysiloxanysulfates höchstens 1,4, vorzugsweise 1,05 bis 1,2, OH-Äquivalente kommen.

DE-PS 16 94 368: Sie betrifft Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Blockmischpolymerisate, deren Polysiloxanblock in an sich bekannter Weise aufgebaut ist, deren Polyoxyalkylenblock jedoch aus 25 bis 70 Gewichtsprozent eines Polyoxyalkylens mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1600 bis 4000 und einem Ethylenoxidgehalt von 20 bis 100 Gewichtsprozent, Rest Propylenoxid und gegebenenfalls höhere Alkylenoxide, und

30 bis 75 Gewichtsprozent eines Polyoxyalkylens mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 400 bis 1200 und einem Ethylenoxidgehalt von 65 bis 100 Gewichtsprozent, Rest Propylenoxid und gegebenenfalls höhere Alkylenoxide, besteht.

DE-OS 25 41 865: Die Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Blockmischpolymerisate sind bezüglich ihrer Polyoxyalkylenblöcke so definiert, daß der eine Polyoxyalkylenblock ein mittleres Molgewicht von 900 bis 1300 hat und zu 30 bis 55 Gew.-% aus Ethylenoxid, Rest Propylenoxid, und der andere Polyoxyalkylenblock ein mittleres Molgewicht von 3800 bis 5000 hat und zu 30 bis 50 Gew.-% aus Ethylenoxid, Rest Propylenoxid besteht.

EP-OS 0 275 563: Das in dieser veröffentlichten europäischen Patentanmeldung beschriebene Blockmischpolymerisat umfaßt drei verschiedene Polyoxyalkylenblöcke, nämlich einen Block, welcher 20 bis 60 Gew.-% Oxyethyleneinheiten enthält, bei einem Molgewicht von 3000 bis 5500, einen weiteren Block mit 20 bis 60 Gew.-% Oxyethyleneinheiten und einem Molgewicht von 800 bis 2900 und einen dritten Block nur aus Polyoxypropyleneinheiten und einem Molgewicht von 130 bis 1200.

Die Herstellung derartiger Polyethersiloxane kann entsprechend dem Stand der Technik auf verschiedene Weisen erfolgen. Hierzu wird auf die folgenden Patentschriften verwiesen:

DE-PS 10 12 602: Polyethermono- oder -diol werden in Gegenwart eines Lösungsmittels und eines Katalysators mit Polysiloxanen umgesetzt, welche endständig =Si-OAlkylgruppen aufweisen, wobei der freigesetzte aliphatische Alkohol aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert wird. Es handelt sich somit um eine Umesterung.

DE-PS 17 95 557: Äquilibrierte Siloxangemische der allgemeinen Formel  $R_xSiO_y(SO_4)_zX_{4-(z+2x+2y)}$  (R beliebige einwertige Kohlenwasserstoffreste; X Halogen- oder Alkoxyreste;  $x = 0,9$  bis  $2,2$ ;  $y = 0,75$  bis  $1,75$ ;  $z = 0,0001$  bis  $0,5$ ;  $4 > (x+2y+2z) > 2$ ) werden mit Polyethermonoolen umgesetzt, die bei der Reaktion freierwerdende Säure neutralisiert, das Reaktionsprodukt filtriert und vom Lösungsmittel befreit.

Bei beiden Verfahren werden Polyethersiloxane erhalten, bei denen die Polyethergruppe(n) mit dem Siloxangerüst über eine Si-O-C-Brücke verbunden ist (sind).

Die Herstellung von Polyethersiloxanen, bei denen die Polyethergruppe(n) mit dem Siloxangerüst über eine Si-C-Brücke verbunden ist (sind), kann der DE-PS 31 33 869 entnommen werden. Nach der dort beschriebenen Verfahrensweise werden Allylpolyether mit Polysiloxanen, welche Si-H Gruppen aufweisen, in Gegenwart von speziellen Platin-katalysatoren und gegebenenfalls in Gegenwart von inerten Lösungsmitteln umgesetzt.

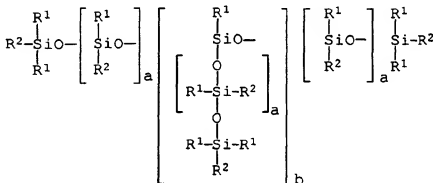
Die Erfindung befaßt sich mit dem technischen Problem, Polyethersiloxane aufzufinden, welche in besonderer Weise für den Einsatz in der Haarkosmetik geeignet sind und insbesondere als Zusatzmittel für Haarshampoos eingesetzt werden können. Dabei wird angestrebt, den Griff und die Kämmbarkeit des Haars zu verbessern.

Ein Gegenstand vorliegender Erfindung sind somit neue Poly-siloxan-Polyoxyalkylen-Blockmischpolymerisate der allgemeinen Formel

25

30

35



wobei die Reste

$R^1$  Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenylreste sind, jedoch mindestens 90 % der Reste  $R^1$  Methylreste sind,

$R^2$

- (1) den Resten  $R^1$  entsprechen oder
- (2) durch Addition von Kohlenwasserstoffen mit einer olefinischen Doppelbindung an SiH-Gruppen das Siloxan erhaltene Reste mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen oder
- (3) -M-R<sup>3</sup> Reste sind, wobei

M ein zweiwertiger Rest der Formel  $R^4_xO-$  ist, in dem  $R^4$  ein zweiwertiger Alkylenrest, der auch verzweigt sein kann, ist und x einen Wert von 0 oder 1 hat,

50

$R^3$  ein Gemisch von Polyetherresten, enthaltend mindestens einen

- (1) Polyoxyalkylenrest A mit einem mittleren Molgewicht von 600 bis 5500, der aus 20 bis 100 Gew.-% Oxyethyleinheiten und 80 bis 0 Gew.-% Oxypropyleinheiten besteht, und einen
  - (2) Polyoxyalkylenrest B mit einem mittleren Molgewicht von 700 bis 5000, der aus 0 bis < 20 Gew.-% Oxyethyleinheiten und 100 bis 80 Gew.-% Oxypropyleinheiten besteht,
- wobei jeweils bis zu 20 Gew.-% der Oxypropyleinheiten durch Oxybutyleinheiten ersetzt sein können, und
- wobei das Molverhältnis der Polyoxyalkylenreste A zu den Polyoxyalkylenresten B 1 : 4 bis 4 :

1 beträgt,  
mit der Maßgabe, daß

(I) die Anzahl der Reste  $R^2$  mit der Bedeutung (2) mindestens gleich 1 und höchstens 30% des Zahlenwertes der Anzahl der Siliciumatome ist und

(II) im durchschnittlichen Blockmischpolymerisat mindestens zwei Reste  $R^3$  vorhanden sind,

b einen Wert von 0 bis 10 hat,

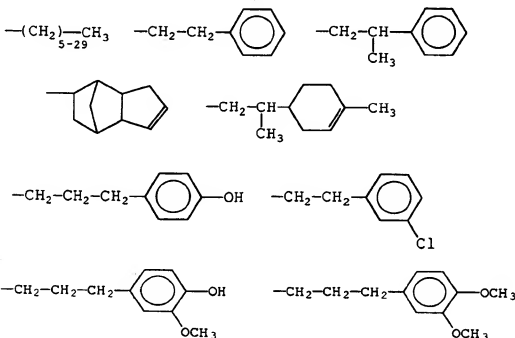
a einen Wert von 10 bis 100 hat, wenn  $b = 0$  ist oder einen Wert von 3 bis 70 hat, wenn  $b > 0$  und  $\leq 4$  ist, oder einen Wert von 3 bis 30 hat, wenn  $b > 4$  ist.

Ein wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung besteht in der gleichzeitigen Anwesenheit der Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen und der mit dem Polysiloxangerüst verbundenen Polyoxoalkylenreste sowie ihrer Art und Menge.

Der Rest  $R^1$  ist vorzugsweise ein Methylrest.

$R^2$  entspricht dabei in der überwiegenden Anzahl der Reste den Resten  $R^1$ . Es ist jedoch ein erfindungswesentliches Merkmal, daß einige der Reste  $R^2$  durch Addition von Kohlenwasserstoffen mit einer olefinischen Doppelbindung an SiH-Gruppen des Siloxans erhaltene Reste mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen sind.

Bevorzugte Beispiele solcher Kohlenwasserstoffreste sind die folgenden Reste



Die Reste  $R^2$  können ferner die Bedeutung von Resten der Formel  $-R^4_xO-$  haben.

Der Rest  $R^4$  ist vorzugsweise ein  $-(CH_2)_2-$  oder  $-(CH_2)_3-$  Rest.

Vorzugsweise entsprechen die Polyoxoalkylenblöcke der Formel  $(C_mH_{2m}O)_nR^5$ , wobei die Indices  $n$  und  $m$  so gewählt sind, daß die Bedingungen hinsichtlich der Zusammensetzung und des jeweiligen Molekulargewichtes der verschiedenen Polyoxoalkylenblöcke erfüllt sind, und  $R^5$  ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ein Acylrest oder ein  $-O-CO-NH-R^6$  Rest, wobei  $R^6$  ein Alkyl- oder Arylrest ist, ist.

Die Polyoxoalkylenreste A und B weisen unabhängig voneinander vorzugsweise ein mittleres Molekulargewicht von 1000 bis 4000 auf.

Die Blöcke A und B können mehrfach enthalten und an ein gemeinsames durchschnittliches Molekül gebunden sein. Für den Fall, daß die Polyoxoalkylenreste A und B mehrfach enthalten sind, müssen die Polyoxoalkylenreste der einzelnen Blocktypen nicht miteinander identisch sein. Die Polyetherreste A und B müssen nur den jeweiligen Bedingungen für die einzelnen Blocktypen entsprechen.

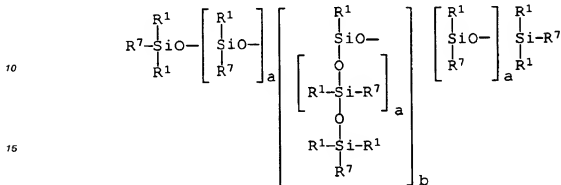
Vorzugsweise beträgt das Molverhältnis der Polyoxoalkylenreste A zu den Polyoxoalkylenresten B 1 : 3 bis 3 : 1.

Die erfindungsgemäßen Blockmischpolymerisate können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Dabei ist zu unterscheiden, ob die Polyetherblöcke durch Si-C- oder Si-O-C- Bindungen mit dem

Polysiloxan verbunden sind.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen mit Si-C- Verknüpfung ist das folgende Verfahren besonders bevorzugt:

Es werden an Organopolysiloxane der allgemeinen Formel



wobei die Reste

$\text{R}^1$  und die Indices a und b die bereits angegebene Bedeutung haben,  
 $\text{R}^7$

(1) den Resten  $\text{R}^1$  entsprechen oder

(2) SiH-Reste sind,

mit der Maßgabe, daß mindestens 3 Reste  $\text{R}^7$  SiH-Reste sind,

a) Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen und einer olefinischen Doppelbindung und  
 b) ein Gemisch von Polyethern der Formel

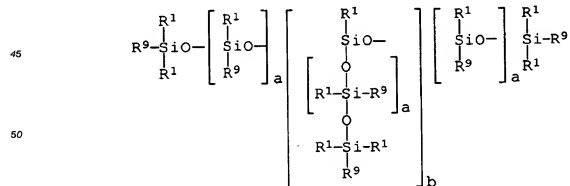


wobei der Rest  $\text{R}^8$  dem um die Gruppe  $-(\text{CH}_2)_n$  verminderten Rest  $\text{R}^4$  entspricht und die Polyether im Molverhältnis 1 : 4 bis 4 : 1 vorliegen,

in Gegenwart von für die Hydrosilylierung geeigneten und hierfür bekannten Platinkatalysatoren, wie Hexachloroplatinsäure, nacheinander oder gleichzeitig hydrosilylierend addiert.

Man kann also zunächst die olefinischen Kohlenwasserstoffe an das Wasserstoffsiloxan addieren und dann das Polyethergemisch an die verbliebenen SiH-Gruppen addieren oder simultan beide Additionsreaktionen gleichzeitig vornehmen.

Ein weiteres bevorzugtes Verfahren betrifft die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen mit Si-O-C Bindungen. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Organopolysiloxane der allgemeinen Formel



wobei die Reste

$\text{R}^1$  und die Indices a und b die bereits angegebene Bedeutung haben,  
 $\text{R}^9$

- (1) den Resten R<sup>1</sup> entsprechen oder  
 (2) durch Addition von Kohlenwasserstoffen mit einer olefinischen Doppelbindung an SiH-Gruppen des Siloxans erhaltene Reste mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen oder  
 (3) Halogen- oder sonstige saure Reste, wie -SO<sub>42</sub> oder -CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Reste sind,  
 mit der Maßgabe, daß mindestens 1 Rest R<sup>3</sup> die Bedeutung (2) und mindestens 2 Reste R<sup>3</sup> die Bedeutung (3) haben,  
 mit einem Gemisch der Polyether

A-OH und B-OH,

- welche in einem Molverhältnis von 1 : 4 bis 4 : 1 vorliegen, mit einer solchen Menge des Polyethergemisches A-OH und B-OH, daß im gewünschten Organopolysiloxan mindestens 2 Polyetherreste gebunden sind, in Gegenwart eines Säureacceptors bei Temperaturen von  $\geq 50^\circ\text{C}$  umgesetzt.

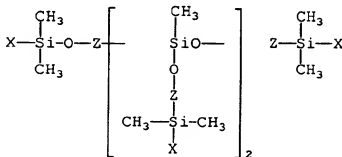
Geeignete Säureacceptoren sind Ammoniakgas, Triethylamin und i-Propylamin.

- Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen die gewünschten Eigenschaften als Zusatzmittel für Haarkosmetika. Es ist deshalb ein weiterer Gegenstand der Erfindung, die erfindungsgemäßen Verbindungen als Zusatzmittel für Haarkosmetika, insbesondere für Haarshampoos, in Mengen von 0,5 bis 4 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmenge des Shampoos, zur Verbesserung des Griffes und der Kämmbarkeit der Haare zu verwenden.

- Bei den folgenden Beispielen werden nachstehende Verbindungen eingesetzt:

Siloxane:

- I)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n-[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]_m\text{Si}(\text{CH}_3)_3$   
 II)  $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n-[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]_m\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$   
 III)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{1-30}[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]_{1-8}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$   
 IV)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{1-60}[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]_{1-12}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$   
 V)



wobei

Z =  $-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n-[(\text{CH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{SiO}]_m$  ist und  
 X = 75 % Cl und 25 % SO<sub>42</sub> bedeutet.

Polyether vom Typ A:

- a)  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{CH}_3$   
 b)  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{H}$   
 c)  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{CH}_3$   
 d)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{H}$   
 e)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_{15}\text{H}$   
 f)  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{15}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_{34}\text{CH}_3$   
 g)  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_{34}\text{COCH}_3$   
 h)  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{16}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_{16}\text{CH}_3$   
 i)  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{16}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_{12}\text{CH}_3$   
 k)  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{15}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_{34}\text{H}$   
 l)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{23}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_{33}\text{H}$

Polyether vom Typ B:

- m)  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{12}-\text{CH}_3$   
 n)  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{32}-\text{CH}_3$   
 5 o)  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{13}-\text{CH}_3$   
 p)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{25}-\text{H}$

Hydrosilylierbare Olefine gemäß Anspruch:

- 10 C6 = Hexen-1  
 C8 = Octen-1  
 C12 = Dodecen-1  
 C16 = Hexadecen-1  
 C20/24 = Gemisch der  $\alpha$ -Olefine mit 20 - 24 Kohlenstoffatomen, mittlere Molmasse = 301  
 15 ST = Styrol  
 AMS =  $\alpha$ -Methylstyrol  
 DCPD = Dicyclopentadien  
 LIM = Limonen  
 ALPH = Allylphenol  
 20 VBC = Vinylbenzylchlorid

#### Beispiel 1

- In einem mit Rührer, Thermometer, Gaseinleitung und Destillationsaufsatz versehenen Kolben werden  
 25 18,7 g (0,0188 Mol) des Polyethers c, 150,9 g (0,0375 Mol) des Polyethers f, 47,2 g (0,0313 Mol) des  
 Polyethers m und 320 ml Toluol vorgelegt. Zur azeotropen Trocknung des Polyethergemisches werden 150  
 ml Toluol unter Stickstoffatmosphäre abdestilliert. Danach wird der Kolben mit einem Rückflußkühler  
 versehen und weiter Stickstoff durch die Apparatur geleitet. Bei einer Temperatur von 105 °C werden 6,3 g  
 (0,0375 Mol) Dodecen-1 und 55,6 g (0,1 Mol SiH) des Siloxans I dem Ansatz hinzugefügt. Nach gutem  
 30 Durchmischen des Kolbeninhalts werden 0,18 g einer 10 %igen Lösung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in i-Propanol  
 zugeben. Man läßt den Ansatz 3,5 Std. abreagieren und erreicht einen SiH-Umsatz von 97,8 % (bestimmt  
 über in alkalischem Medium mit n-Butanol abspaltbarem Wasserstoff). Der Ansatz wird mit 3 g Bentonit  
 versetzt, 30 Min. gerührt und filtriert. Anschließend wird das Toluol bei 80 °C und 20 mbar abdestilliert.  
 Man erhält ein klares, gelblich gefärbtes Produkt.

35

#### Beispiele 2 - 12

- Entsprechend den Bedingungen von Beispiel 1 sind die folgenden Produkte hergestellt worden (siehe  
 Tabelle). Als Katalysator wird  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt. Es werden ca. 0,7-g einer 10 %igen Lösung von  
 40  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in i-Propanol pro 1000 g Ansatz (Siloxan- + Polyethermenge) verwendet. Als Lösungsmittel  
 bei den Reaktionen werden 300 bis 800 ml Toluol pro 1000 g Ansatz eingesetzt.

45

50

55

Beispiel	Siloxan			Polyether			Olefin			Umsatz in %
	Typ	g	Mol SiH	Typ	g	Mol	Typ	g	Mol	
2	II	65,5	0,1	a f m	7,5 201,2 47,2	0,0125 0,05 0,0313	C16	7,0	0,0313	99,5
3	III	60,5	0,1	c h i n	12,5 37,8 27,6 75,6	0,0125 0,0125 0,0188 0,0375	C6	3,7	0,0438	99,3
4	IV	69,2	0,1	a i k m	7,5 27,6 50,1 75,5	0,0125 0,0188 0,0125 0,05	C20 / C24	9,4	0,0313	98,3 i
5	III	60,5	0,1	c g i o	12,5 98,0 18,4 41,3	0,0125 0,025 0,0125 0,05	ST	2,6	0,025	97,4
6	III	60,5	0,1	b f m	7,3 201,2 56,6	0,0125 0,05 0,0375	AMS	3,0	0,025	98,9
7	II	65,5	0,1	a h k m	7,5 56,7 75,2 66,1	0,0125 0,0188 0,0188 0,0438	DCPD	4,1	0,0313	97,1



Beispiele	Siloxan			Polyether				Olefin			Umsatz in %
		g	Typ	Typ	g	Mol		Typ	g	Mol	
8	III	60,5	0,1	a f m	11,3 176,1 47,2	0,0188 0,0438 0,0313		LIM	4,3	0,0313	99,3
9	III	60,5	0,1	a f m	11,3 176,1 47,2	0,0188 0,0438 0,0313		ALPH	4,2	0,0313	98,7
10	III	60,5	0,1	a f m	11,3 176,1 47,2	0,0188 0,0438 0,0313		VBC	4,8	0,0313	98,9
11	III	60,5	0,1	a f m	7,5 150,9 37,8	0,0125 0,0375 0,025		C12	8,4	0,05	99,1
12	III	60,5	0,1	c h k n	12,5 56,7 50,1 37,8	0,0125 0,0188 0,0125 0,0188		C8 LIM	4,2 3,4	0,0375 0,025	97,9

**Beispiel 13**

In einem mit Rührer, Thermometer, Gaseinleitung und Destillationsaufsatz versehenen Kolben werden 13,2 g (0,022 Mol) des Polyethers d, 87,9 g (0,022 Mol) des Polyethers e, 66,0 g (0,022 Mol) des Polyethers i, 78,7 g (0,044 Mol) des Polyethers p und 1100 ml Toluol vorgelegt. Unter Stickstoffabdeckung werden 150 ml Toluol zur azeotropen Trocknung des Polyethergemisches abdestilliert. Bei 50 °C wird der Destillationsaufsatz gegen einen Rückflußkühler ausgetauscht. Anschließend werden 83 g (0,1 Mol SiX) des

Siloxans V zugesetzt. Dann wird bei 60 °C Ammoniakgas eingeleitet bis der Kolbeninhalt ammoniakalisch reagiert. Man läßt noch eine weitere Stunde unter schwachem Einleiten von Ammoniakgas nachreagieren. Anschließend wird das ausgefallene Salz abfiltriert. Danach wird bei 70 °C und 20 mbar Toluol abdestilliert. Man erhält ein hellbraunes, fast klares Produkt.

#### Beispiel 14 (nicht erfindungsgemäß)

Unter den Reaktionsbedingungen der Beispiele 2 - 12 werden 7,5 g (0,0125 Mol) des Polyethers a, 301,8 g (0,075 Mol) des Polyethers f und 56,6 g (0,0375 Mol) des Polyethers m mit 65,5 g (0,1 Mol SiH) des Siloxans II umgesetzt. Der SiH-Umsatz beträgt 99,4 %.

#### Anwendungstechnische Prüfung

In vergleichenden Versuchen mit Konditioniershampoos an Strähnen aus indoeuropäischem Humanhaar werden die oben beschriebenen Eigenschaften gefunden:

Dazu werden jeweils

2,0 % des zu testenden Polyethersiloxans mit

3,0 % TEGOSOFT GC (Glycerincocaoate mit 7 Mol Ethylenoxid)

40,0 % Texapon N 25 (Laurylthersulfat)

43,2 % Wasser

10,0 % TEGO Betain F 50 (Cocosamidopropylbetain)

1,3 % ANTIL 171 (Verdickungsmittel)

0,5 % NaCl

zu einer Shampooformulierung abgemischt.

In dem Vergleichstest werden Noten von null bis vier vergeben, wobei null die schlechteste (mangelhaft) und vier die beste (sehr gut) Bewertung ist. Bei Vergleich der sieben Shampoos miteinander werden die folgenden Noten, gemittelt über zehn Probanden, erhalten:

	Produkt nach Beispiel						ABILB 8852
	2	3	4	8	12	14	
Im nassen Haar							
Verknötung	2,5	2,3	2,5	2,4	2,5	2,2	2,2
Kämmbarkeit	2,2	2,2	2,3	2,3	2,2	1,9	2,2
Griff	2,2	2,2	2,3	2,2	2,3	2,2	2,2
Im getrockneten Haar							
Kämmbarkeit	3,0	3,0	3,1	3,0	3,1	2,8	2,8
Griff	2,6	2,6	2,8	2,7	2,6	1,8	1,8
Glanz	2,2	2,1	2,2	2,2	2,2	2,0	2,0

Die Produkte der Beispiele 2, 3, 4, 8, und 12 sind erfindungsgemäß.

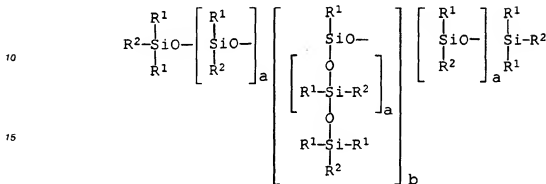
Das Produkt nach Beispiel 14 und ABIL B 8852 (Handelsprodukt der Th. Goldschmidt AG) sind nicht erfindungsgemäß.

In diesem Vergleich wird besonders der Griff der trockenen Haare, behandelt mit den Shampoos der erfindungsgemäßen Verbindungen der Beispiele 2, 3, 4, 8, und 12, besser bewertet als bei den Vergleichsbeispielen mit den nicht-erfindungsgemäßen Produkten. Es wird auch die Verknötung und die Kämmbarkeit der nassen Haare nach der Behandlung mit einem Shampoo auf Basis der erfindungsgemäßen Verbindungen etwas besser bewertet. Das gleiche gilt für die Kämmbarkeit der getrockneten Haare.

## Patentansprüche

1. Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Blockmischpolymerisat der allgemeinen Formel

5



20

wobei die Reste

R<sup>1</sup> Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenylreste sind, jedoch mindestens 90 % der Reste R<sup>1</sup> Methylreste sind,

R<sup>2</sup>

25

- (1) den Resten R<sup>1</sup> entsprechen oder
- (2) durch Addition von Kohlenwasserstoffen mit einer olefinischen Doppelbindung an SiH-Gruppen des Siloxans erhaltene Reste mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen oder
- (3) -M-R<sup>3</sup> Reste sind, wobei

30

M ein zweiwertiger Rest der Formel -R<sup>4</sup><sub>x</sub>O- ist, in dem R<sup>4</sup> ein zweiwertiger Alkylenrest, der auch verzweigt sein kann, ist und x einen Wert von 0 oder 1 hat,

R<sup>3</sup> ein Gemisch von Polyetherresten, enthaltend mindestens einen

35

(1) Polyoxyalkylenrest A mit einem mittleren Molgewicht von 600 bis 5500, der aus 20 bis 100 Gew.-% Oxyethyleinheiten und 80 bis 0 Gew.-% Oxypropyleneinheiten besteht, und einen

(2) Polyoxyalkylenrest B mit einem mittleren Molgewicht von 700 bis 5000, der aus 0 bis < 20 Gew.-% Oxyethyleinheiten und 100 bis 80 Gew.-% Oxypropyleneinheiten besteht,

wobei jeweils bis zu 20 Gew.-% der Oxypropyleneinheiten durch Oxybutyleneinheiten ersetzt sein können, und

40

wobei das Molverhältnis der Polyoxyalkylenreste A zu den Polyoxyalkylenresten B 1 : 4 bis 4 : 1 beträgt,

mit der Maßgabe, daß

45

(I) die Anzahl der Reste R<sup>2</sup> mit der Bedeutung (2) mindestens gleich 1 und höchstens 30 % des Zahlenwertes der Anzahl der Siliciumatome ist und

(II) im durchschnittlichen Blockmischpolymerisat mindestens zwei Reste R<sup>3</sup> vorhanden sind,

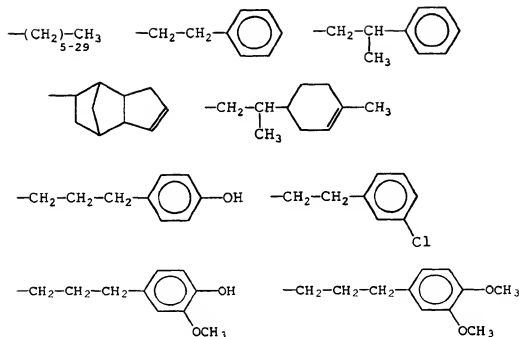
b einen Wert von 0 bis 10 hat,

a einen Wert von 10 bis 100 hat, wenn b = 0 ist oder einen Wert von 3 bis 70 hat, wenn b > 0 und ≤ 4 ist, oder einen Wert von 3 bis 30 hat, wenn b > 4 ist.

50

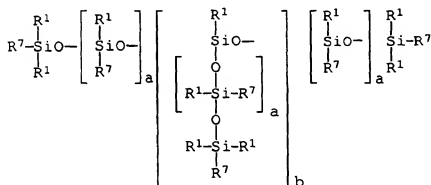
2. Blockmischpolymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R<sup>2</sup> mit der Bedeutung (2) Reste der Formel

55



sind.

- Blockmischpolymerisat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyoxyalkylenblöcke der Formel  $(C_mH_{2m}O)_nR^5$  entsprechen, wobei die Indices n und m so gewählt sind, daß die Bedingungen hinsichtlich der Zusammensetzung und des jeweiligen Molgewichtes der verschiedenen Polyoxyalkylenblöcke erfüllt sind, und  $R^5$  ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ein Acylrest oder ein -O-CO-NH-R<sup>6</sup> Rest, wobei R<sup>6</sup> einen Alkyl- oder Arylrest bedeutet, ist
- Verfahren zur Herstellung der Blockmischpolymerisate nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei x einen Wert von 1 hat, dadurch gekennzeichnet, daß man an Organopolysiloxane der allgemeinen Formel



wobei die Reste

R<sup>1</sup> und die Indices a und b die bereits angegebene Bedeutung haben,  
 R<sup>7</sup>

- (1) den Resten R<sup>1</sup> entsprechen oder
- (2) SiH-Reste sind,

mit der Maßgabe, daß mindestens 3 Reste R<sup>7</sup> SiH-Reste sind,

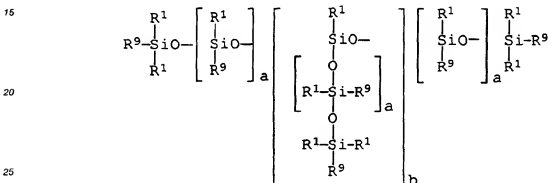
- Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen und einer olefinischen Doppelbindung und

b) ein Gemisch von Polyethern der Formel



5 wobei der Rest  $\text{R}^8$  dem um die Gruppe  $-(\text{CH}_2)_2$ - verminderten Rest  $\text{R}^4$  entspricht und die Polyether im Molverhältnis 1 : 4 bis 4 : 1 vorliegen, in Gegenwart von für die Hydrosilylierung geeigneten Platinkatalysatoren nacheinander oder gleichzeitig hydrosilylierend addiert.

10 5. Verfahren zur Herstellung der Blockmischpolymerisate nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei x einen Wert von 0 hat, dadurch gekennzeichnet, daß man Organopolysiloxane der allgemeinen Formel



wobei die Reste

30  $\text{R}^1$  und die Indices a und b die bereits angegebene Bedeutung haben,  $\text{R}^9$

(1) den Resten  $\text{R}^1$  entsprechen oder

(2) durch Addition von Kohlenwasserstoffen mit einer olefinischen Doppelbindung an  $\text{SiH}$ -Gruppen des Siloxans erhaltene Reste mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen oder

35 (3) Halogen- oder sonstige saure Reste, wie  $-\text{SO}_3\text{R}$  oder  $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{R}$  sind,

mit der Maßgabe, daß mindestens 1 Rest  $\text{R}^9$  die Bedeutung (2) und mindestens 2 Reste  $\text{R}^9$  die Bedeutung (3) haben, mit einem Gemisch der Polyether

40  $\text{A-OH}$  und  $\text{B-OH}$ ,

welche in einem Molverhältnis von 1 : 4 bis 4 : 1 vorliegen, mit einer solchen Menge des Polyethergemisches  $\text{A-OH}$  und  $\text{B-OH}$ , daß im gewünschten Organopolysiloxan mindestens 2 Polyetherreste gebunden sind, in Gegenwart eines Säureacceptors bei Temperaturen von  $\geq 50^\circ\text{C}$  umgesetzt.

45 6. Verwendung der Blockmischpolymerisate nach Anspruch 1, 2 oder 3 als Zusatzmittel für Haarkosmetika, insbesondere für Haarsampoos, in Mengen von 0,5 bis 4 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmenge des Sampoos, zur Verbesserung des Griffes und der Kämmbarkeit der Haare.

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 10 2242

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (INCL.6)
Y	EP-A-0 558 990 (GOLDSCHMIDT) * Seite 3, Zeile 15 - Zeile 18 * * Seite 5, Zeile 35 - Zeile 40 * ----	1-6	C08G77/46 A61K77/06
Y	EP-A-0 381 318 (DOW CORNING) * Beispiel 1 * ----	1-6	
A	EP-A-0 501 791 (SHIN-ETSU) * Anspruch 1 * ----	1	
A	EP-A-0 449 050 (GOLDSCHMIDT) * Anspruch 1 * ----	1	
A	EP-A-0 499 051 (GOLDSCHMIDT) * Seite 6, Zeile 36 - Zeile 42; Anspruch 1 * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)  C08G A61K
Rechenzentrum		Freier	
DEN HAAG		30. Mai 1995	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : literares Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtliterarische Offenbarung P : Zwischenliteratur			